

亜臭素酸ナトリウムによるPVAのデザインング (第2報) —— PVAの解重合 ——

藤井富美子・吉村睦子・奥山春彦

Effects of Sodium Bromite on Desizing of PVA (Part II) ——Chain depolymerization of PVA——

BY TOMIKO FUJII, NOBUKO YOSHIMURA AND HARUHIKO OKUYAMA.

序 論

繊維製品の高級化による高度の染色・加工技術の発展とともに、その準備工程である、糊抜き、精練、漂白の工程における品質の向上と均一性は不可欠な重要な問題である。さらに、近年、生産能率の増大と生産コストの減少の目的のために、これらの工程の連続高速化の傾向が急速に進められつつある¹⁾。そのために、ごく最近ではパークロールエチレンやトリクロールエチレン、メチルクロロホルムなどの塩素系有機溶剤を使用した新らしい溶剤精練が指向されており、これによる糊抜き、精練、漂白における時間の短縮と製品の均質性のほか、溶剤の再使用による生産コストの低下や廃液処理が容易であることなどの利点をもつために、今日注目されている^{2) 3) 4)}。

このような繊維工業における時代の趨勢のなかで、従来から伝統的におこなわれているアミラーゼによる酵素糊抜き法はでん粉を分解するために比較的長時間を必要とし、また温度の不均一による品質のむらをおこしやすい欠点をもっている。さらに、酵素糊抜き剤は化学繊維織物やその混紡織物の経糸糊として使用されているポリビニールアルコール (PVA) やカルボキシメチルセルロース (CMC) などの化学糊に対して全く効果をもっていない。本来、PVAは水溶性であるが、繊維上に皮膜を形成したものは熱湯中에서도溶解速度が極めて遅く、特にその傾向は完全鹼化物に著しい。酸化剤により分子鎖を切断しバラバラにすれば溶解速度を上昇せうる。

数年来、酵素糊抜き剤にかわる新しい糊抜き剤として利用されている亜臭素酸ナトリウム NaBrO_2 は室温で短時間ででん粉糊^{5) 6)} や PVA^{7) 8) 9)} を分解し、温度変化に対して品質のむらが少ないこと、アルカリ側で処理するために後の精練と連続しておこなえること、酸化剤

であるために糊抜き以外に漂白効果も期待され、漂白剤の節約に役立つこと、さらに特殊な装置が不要であるなど、糊抜き、精練、漂白の工程の連続高速化に有利な条件を備えている。

本研究は前報⁹⁾ につづき、亜臭素酸ナトリウムによるPVAの糊抜きについて、基礎的な研究として、PVA水溶液に NaBrO_2 を加えたときのPVA水溶液の粘度を測定し、重合度低下の時間的变化をPVAの種類、 NaBrO_2 の濃度と pH について検討をおこなった。もっとも、布上のPVAは皮膜状であり、水溶液とは幾分ことになった動向を示すものと考えられるが、糊抜きの機構を高分子の分子鎖の切断という一面から考察したものである。

実 験 試 料

I. ポリビニールアルコール (PVA)

PVAは重合度および鹼化度のことなる市販品、ゴーセノール (日本合成化学工業KK) NH-20, NM-11, NL-05, GH-20, KH-20 の5種を用いた。Nは完全鹼化物 (鹼化度98.5~100M%)、Gは部分鹼化物 (鹼化度86.5~89.0M%)、Kは部分鹼化物 (鹼化度78.5~81.5M%) であり、Hは重合度1,500以上、Mは重合度1,000~1,500、Lは重合度1,000以下を示す。ここで使用したものは、平均重合度がそれぞれ2,000, 1,100, 500のものである。

II. 酸化剤

亜臭素酸ナトリウムは水溶液状態の製品、日曹ブロマイト (日本曹達KK) を用いた。この水溶液の亜臭素酸ナトリウム含有量は60g/l以上、有効臭素^{*1)} 142g/l以上、原液のpH13~14の黄色水溶液である。

III. 助 剤

pH調整用として酢酸 (試薬1級) を使用した。

脚註*1) 臭素の酸化数の変化は亜臭素酸ナトリウムの+3から、酸化後は-1であるから4となる。

実 験 方 法

I. PVA水溶液の調整

1. PVA(ゴーセノール)の溶解法 ゴーセノールN型(鹼化度98.5~100M%)は冷水でも温水(40℃以下)でも容易に分散するので、投入後すぐに90℃に加熱攪拌して溶解させる。G型(鹼化度86.5~89M%)はまず30℃以下の水中に攪拌しながら徐々に投入し、浸漬膨潤させたのち、80~90℃に加熱する。K型(鹼化度78.5~81.5M%)はG型と同様、浸漬膨潤させたのち攪拌を続けながら70~80℃まで加熱する。冷却時も攪拌を続ける。

2. PVAの濃度決定

以上のように加熱溶解しても、なお少量の不溶解部分が残るので、ガラスフィルター17G3で濾別した後、溶液の一定量をとって、40℃の乾燥器中で蒸発乾固し、化学天秤で秤量して最終濃度を決定した。

II. 亜臭素酸ナトリウムの有効臭素の定量

ビーカーに供試液10mlをとり、これに1/10規定の亜ヒ酸ナトリウム水溶液10mlを正確に加えて、よく振り混ぜた後、5分間放置する。次に5%重炭酸ナトリウム水溶液75mlを加え、さらにビーカー内の溶液がよく発泡するまで、2規定酢酸溶液を滴下する。その後、でん粉溶液を数滴加えて過剰の亜ヒ酸を1/10規定ヨウ素溶液で逆滴定し、その使用量を a mlとする。

反応式は(1)式で示される。



有効臭素 $^{*1)}$ は(2)式より求める。

$$\text{有効臭素 (g/l)} = 0.1 \times F \times (\text{ブランク ml} - a \text{ ml}) \times 4 \times 79.92 \dots\dots(2)$$

ここで、Fはヨウ素溶液のファクターである。

III. 粘度の測定

粘度の測定 $^{10)}$ はオストワルド粘度計を用い、30℃の恒温槽中でおこなった。粘度計はあらかじめクロム酸混液でよく洗浄した後、蒸留水で十分に水洗し、水をアセトンでおきかえて乾燥させる。

粘度計を恒温槽に鉛直にとりつけて、溶媒(水)の流下時間 t_0 を測定する。測定は一定量10mlの試料溶液を粘度計に入れて、5分後から始めストップウォッチを使って1/10秒まで読みとる。 t_0 については5回測定し、その平均を求めた。PVA水溶液、PVA・亜臭素酸ナトリウム混合水溶液、PVA・亜臭素酸ナトリウム・酢酸混合水溶液についても同様に5分後から5分ないし10分間隔で90分まで流下時間 t を測定した。

t_0 および t より相対粘度 $\eta_r = t/t_0$ がもとめられる。極

限粘度 $[\eta]$ は $\lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp}/c)$ または、 $\lim_{c \rightarrow 0} (\ln \eta_r/c)$ より求められるが、PVAでは η_{sp}/c よりも $\ln \eta_r/c$ がPVA濃度に関して直線的に増減するので、後者の方法でもとめた。本実験では、それぞれ3種類の濃度溶液について $\ln \eta_r/c$ を計算し、濃度 C (g/100ml)を0に外挿して $[\eta]$ を求めた。

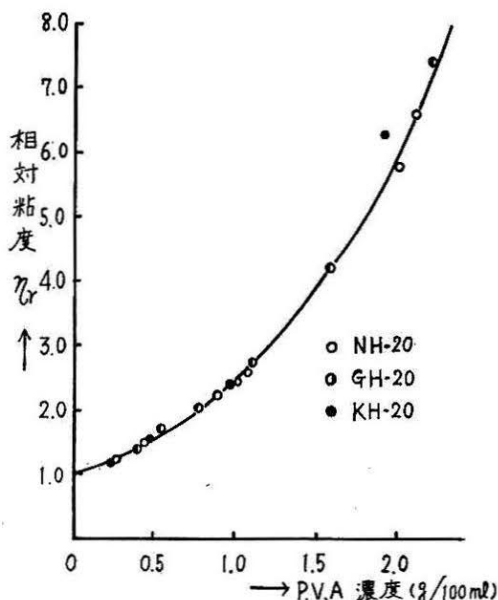
PVAの分子量および重合度の算出

上のようにしてもとめた極限粘度 $[\eta]$ より、分子量 M は(3)式より求められる。

$$[\eta] = KM^a \dots\dots(3)$$

ここで、 K 、 a は比例定数で、PVA水溶液において、30℃では、 $K = 6.66 \times 10^{-4}$ 、

$a = 0.64$ が与えられている。 K および a の値について、鹼化度のことなるPVAでは当然ことなると思われるが、第1図に示すように横軸にPVA濃度、縦軸に η_r をとると、NH-20、GH-20、KH-20について、いずれもほぼ同一曲線上にあるので、本実験ではすべて同一の係数を用いた。



第1図 PVA水溶液の相対粘度

重合度はPVAの基本単位モル 44 ($-\text{CH}_2-\text{CH}-$)で

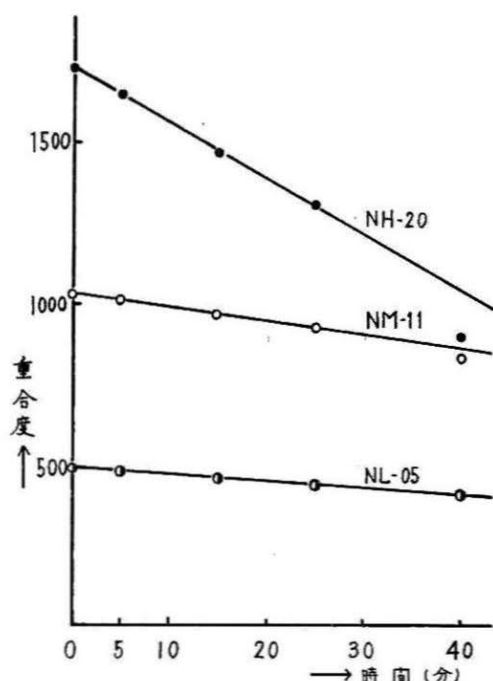


除して求めた。重合度は η_r -時間のグラフにおいて、亜臭素酸ナトリウムが有効に作用していると思われる40分までについて5分、15分、25分、40分の5点を計算した。

実験結果および考察

I. PVAの分解におよぼす重合度の影響

完全鹼化物で重合度の異なる3種類のPVA, NH-20, NM-11, NL-05 について, NaBrO_2 の濃度 (通常糊抜きに用いられる濃度, 原液を100%として0.5%) および pH (酢酸を添加しない場合 pH11.6) を一定にしておこなった結果を第2図に示す。



第2図 NaBrO_2 によるPVAの解重合 PVAの重合度の影響 (NaBrO_2 0.5%, pH 11.6)

NaBrO_2 によるPVAの重合度の低下は最初の重合度の高低にかかわらず時間とともに直線的に低下する。それぞれの直線の勾配は重合度低下の速度に関係すると考えられるので、いま、これらの直線の勾配をもとめると、重合度約1,700 (NH-20), 1,000 (NM-11), 500 (NL-05) について8:2:1の比となる。すなわち、重合度が2倍になれば、重合度低下の速度は2倍になり、重合度が約4倍になると8倍となり、PVAの重合度が高くなるほど、速度は大きくなる傾向を示している。このことは酸化による分子鎖切断の起る確率が分子の鎖長に比例すると考えれば実験結果と一致する。

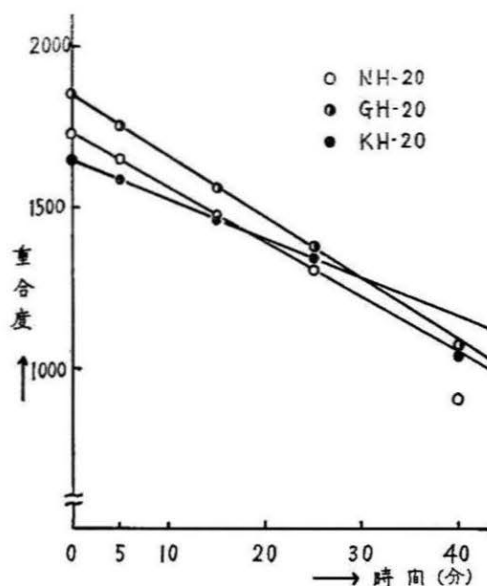
一般に高分子の分解は重合の場合と同様に二つの型によっておこる¹¹⁾。一つは高分子の分子鎖の切断が分子

鎖の中でランダムにおこるものであり (random degradation), 他の一つは分子の末端から連鎖反応によって連続的に単量体に解重合する場合 (chain depolymerization) である。これらの二つの型による分子鎖の切断は分子鎖中の弱い結合部分と分子の末端で別々に、あるいは共同でおこることもあり、分解過程での分子量を追跡することによって、二つのプロセスを区別することができる。Random degradation では分子量の低下は急激に進行し、残留している分子は単量体にくらべて大きな分子の断片として存在する。一方、Chain depolymerization の場合には分子量の低下は一定であり、単量体まで分子の解重合がおこる。

本研究において、粘度測定によりもめたPVAの分子量は粘度平均分子量であって、分解過程における分子量分布は明らかではないが、おそらく Chain depolymerization によるものと考えられる。

II PVAの鹼化度の影響

PVAはポリ酢酸ビニールをアルカリで加水分解して生成される。完全鹼化物は側鎖のアセチル基をすべて水酸基におきかえたものであり、部分鹼化物は部分的にアセチル基が残存しているものである。 NaBrO_2 によるPVAの解重合において、側鎖の影響をみるために重合度がほぼ同じで、鹼化度の異なる3種のPVA (NH-20, GH-20, KH-20) について実験をおこなった。第3図に示すように、 NaBrO_2 によるPVAの重合度低下



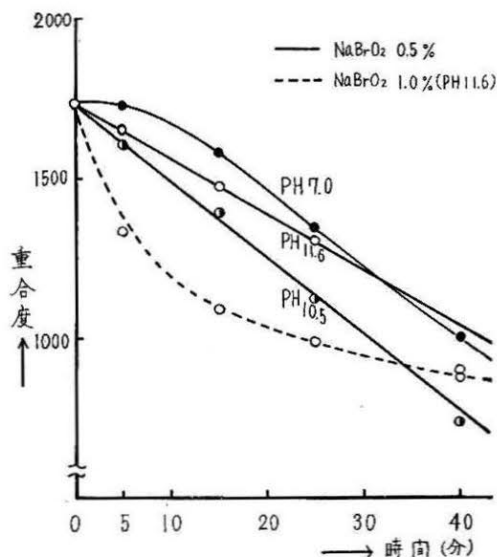
第3図 NaBrO_2 によるPVAの解重合 鹼化度の影響 (NaBrO_2 0.5%, pH 11.6)

の速度は、NH-20とGH-20とでは大きな差はなく、KH-20ではNH-20、GH-20にくらべてやや小さい傾向がみられる。

ポリ酢酸ビニルの分解は分子鎖の切断よりも、むしろ側鎖のアセチル基の分解によっておこることが知られているが¹¹⁾、ここでは、いずれも重合度が時間とともに直線的に低下し、完全鹸化と部分鹸化とあまり差がなく、アセチル基の影響は顕著に認められない。

Ⅱ. NaBrO₂ の濃度と pH の影響

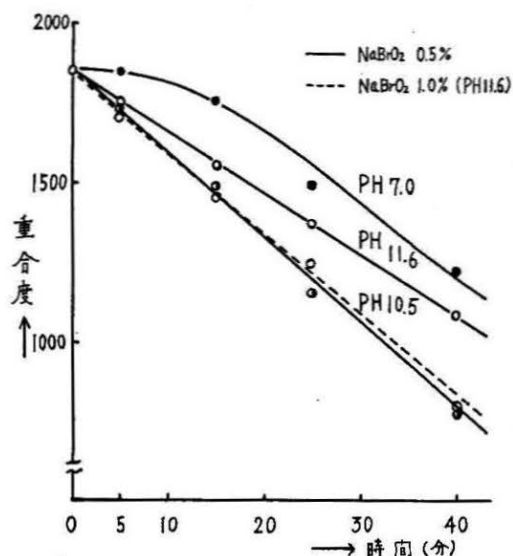
3種のPVA (NH-20, GH-20, KH-20) について、NaBrO₂ の濃度および pH をかえて実験をおこなった。その結果を第4図、第5図、第6図に示す。



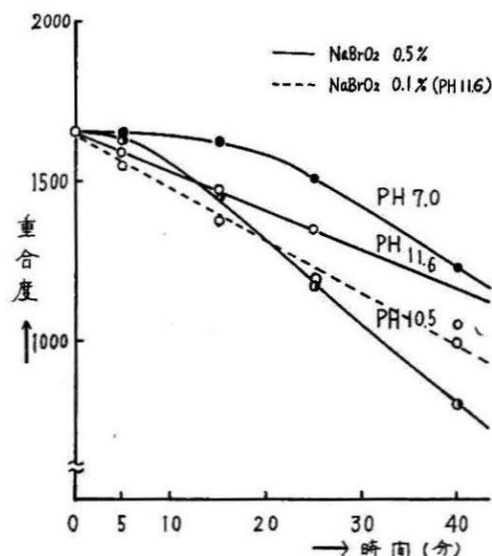
第4図 PVAの解重合に及ぼす NaBrO₂ の濃度と pH の影響 (NH-20)

いずれのPVAについても、NaBrO₂ 0.5%濃度では pH10.5 でもっとも重合度低下の速度が大きく、pH 11.6, pH 7 の順に重合度低下の速度は小さくなる。また、NaBrO₂ 1%濃度では0.5%にくらべて重合度の低下は著るしく増大し、とくに、NH-20では急激に重合度は低下し、これまでみられた直線からはずれてくる。GH-20, KH-20の場合にはNaBrO₂ の濃度を1%にすることによって、NaBrO₂ 0.5%, pH10の直線に近くなる。このことは、場合によってはNaBrO₂ の濃度をあげるよりも pH を適当に調整することによって、同程度の効果をあげることができることを示している。

一般にNaBrO₂ はつぎのように分解すると考えられて

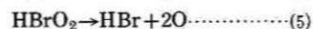


第5図 PVAの解重合に及ぼす NaBrO₂ の濃度と pH の影響 (GH-20)



第6図 PVAの解重合に及ぼす NaBrO₂ の濃度と pH の影響 (KH-20)

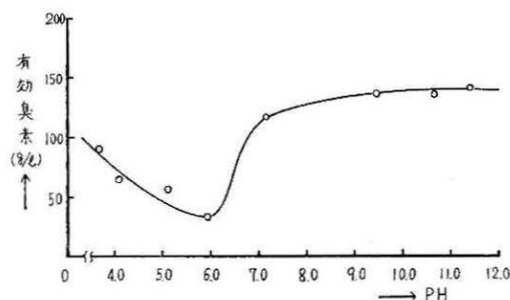
いる⁶⁾。



この NaBrO₂ 水溶液の pH は 8.5~9 付近であり(4)式より pH が高くなるにしたがって平衡は左へ移行し、水溶液は安定になる。NaBrO₂ の酸化作用は pH によって

変化し、アルカリ側では主として BrO_2^- が生成され、pH 9 付近でもっとも酸化作用は大きく、さらに pH が高くなると酸化作用は穏かになる傾向がある。一方、pH 9 以下では NaBrO_2 は不安定となり、酸性側では Br^- または BrO_3^- が生成するといわれる。

ここで、 NaBrO_2 水溶液の各 pH における有効臭素を滴定によりもとめると、第7図に示すように、 NaBrO_2 水溶液中のみかけの有効臭素は pH 9 以下で減少し、pH 6 付近で最も小さく、pH 5~4 でやや増加する傾向を示している。



第7図 亜臭素酸ナトリウム水溶液の pH と有効臭素

以上の結果より、PVA の解重合は NaBrO_2 の濃度が大きくなるほど、また、pH 10 付近で最も大きく、結論的には NaBrO_2 水溶液中のみかけの有効臭素に依存すると考えられる。

要 約

NaBrO_2 による PVA の糊抜きに関する基礎研究として、水溶液中における NaBrO_2 による PVA の重合度低下の時間的变化を、PVA の重合度および鹼化度、 NaBrO_2 の濃度および pH について、粘度測定によりも

とめた。

その結果、 NaBrO_2 による PVA の重合度は時間と共に直線的に低下し、かつ、重合度の高いもののほど重合度低下の速度が大になる傾向がみられる。

鹼化度のことなる PVA では鹼化度のちがいによる差はあまり認められない。

また、 NaBrO_2 の濃度を大にすると、重合度の低下は著るしく、水溶液の pH 10 付近でもっとも大となる。このことは、 NaBrO_2 による PVA の解重合は水溶液に含まれるみかけの有効臭素に関係すると考えられる。

文 献

- 1) C. S. Whewell ; Textile. Progress 2, No. 3 22 (1970)
- 2) W. A. S. White ; Amer. Dyest Rep't 56, 591 (1967)
- 3) R. B. LE. Blanc ; Amer. Dyest Rep't 56, 623 (1967)
- 4) Amer. Dyest Rep't 58, No 11, 27 (1969)
- 5) R. L. Holbrook, R. L. Doerr, H. Stitzel, J. R. Newell ; Amer. Dyest Rep't 55, 88 (1966)
- 6) A. Agster, G. Wirth, W. Peschke. ; Melliand Textilberichte 47, 1279 (1966)
- 7) D. D. Palm, H. Stitzel, R. L. Holbrook, J. R. Newell ; Amer. Dyest Rep't 56, 621 (1967)
- 8) J. R. Hunt ; Amer. Dyest Rep't 56, 905 (1967)
- 9) 藤井, 皆川, 西川, 奥山 ; 本紀要 16, 47 (1968)
- 10) 日本化学会編, 実験化学講座 8 高分子化学 (上) 丸善 p 123 (1955)
- 11) E. W. Billmeyer ; Textbook of Polymer Science. John Wiley & Sons, Inc. p 354 (1962)

Summary

As a basic study on desizing PVA (poly-vinyl alcohol) by sodium bromite, rate of decomposition of PVA in aqueous solution was investigated by measuring intrinsic viscosity drops with reaction time varying initial polymerization degrees of PVA, residual percents of acetate in side chain (saponification degrees), concentration and pH of sodium bromite solution.

A linear relationship was observed between degree of depolymerization of PVA and reaction time. PVA having higher degree of polymerization showed higher rate of depolymerization. The difference of saponification degree gave little influence on depolymerization. On the other hand, the higher concentration of sodium bromite solution resulted in higher rate of depolymerization, particularly at optimum when pH of aqueous solution of sodium bromite is nearly 10. This will be explained in such a way that depolymerization of PVA with sodium bromite relates to the apparent effective bromine

concentration determined by titration volume of iodine solution on sodium bromite liquor added with excess arsenous acid.